

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-152942

⑮ Int. Cl. 5

C 07 C 43/15
69/54
C 08 F 38/00

識別記号

M P U

庁内整理番号

7419-4H
8018-4H
8416-4J

⑯ 公開 平成2年(1990)6月12日

審査請求 有 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ジアセチレン系重合体

⑮ 特願 昭63-305165

⑯ 出願 昭63(1988)12月3日

⑰ 発明者 加藤 仁一郎 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
 ⑰ 発明者 中村 克之 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
 ⑰ 出願人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

明細書

1. 発明の名称

ジアセチレン系重合体

2. 特許請求範囲

一般式 (I) で示されるジアセチレン化合物の重合体であって、有機溶媒の少なくとも1つに溶解しうるジアセチレン系重合体

$$R - X - A - C \equiv C C \equiv C - A' - X' - R' \dots (I)$$

(ここで、R、R' は炭素数が2から5までの二重結合を有する有機基でありX、X' は

$$\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C- \end{array}$$

又は $-O-$ であり、A、A' は炭素数が1から6までの有機基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ジアセチレン系重合体に関するものであり、更に詳しくは、高弾性率を有する高度架橋材料となりうる可溶性ジアセチレン系重合体に関するものである。

(従来技術及びその問題点)

本発明者らは、ジアセチレン基を有する化合物を用いて三次元又は二次元的に高密度に架橋させて高弾性率成形体の製造開発を行っており、これまでに種々の機能性ジアセチレン系化合物を合成してきた。

共有結合を用いた架橋によって三次元的に高弾性率を発現させるためには、架橋基密度を可能な限り高くし、かつ架橋基を規則的にかつ高収率で反応させねばならない。本発明者らは、これまでに化合物の化学的安定性をそこなうことなく、架橋基密度が高く、架橋基の反応性に富んだジアセチレン系化合物をアミド基やエステル基とジアセチレン基や炭素-炭素二重結合を組み合せることで可能にし、これらの素材の優れた固相反応性を利用して高弾性率化を達成してきた。しかしながら、ジアセチレン化合物の固相反応性を利用するためには、その成形方法としては湿式成形や溶融成形を適用することが難しく、そのほとんどが粉体成形であり、成形性を向上させることが非常に困難であった。

一方、エポキシ樹脂に代表される液状熱硬化性樹脂においては、種々の成形方法を用いることができ、複合化も容易に行なうことができる。そこで、液状のジアセチレン化合物を用いれば、成形性は向上するが、ジアセチレン化合物は、一般に液状では、その反応性が小さいことが知られている（「ポリジアセチレン」NATO ASIシリーズ E アプライド サイアント）。

そこで本発明者らは、液状ジアセチレン化合物を種々合成し、その成形性、反応性、力学物性を検討した結果、一般式（I）で示される二重結合を有するジアセチレン化合物が高い反応性を有することを見い出したが、反応条件によっては反応が激しすぎて分解が生じる問題があった。

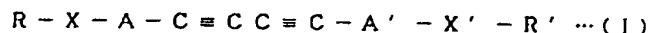
〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、成形性にすぐれ、しかも架橋及び成形時に分解等の問題のない反応性ジアセチレン化合物を提供することにある。

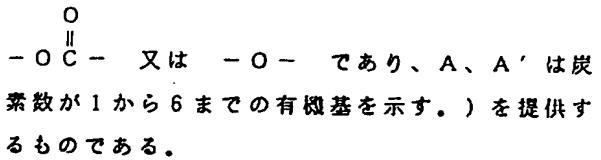
〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、一般式（I）で示される

ジアセチレン化合物の重合体であって、有機溶媒の少なくとも1つに溶解しうるジアセチレン系重合体

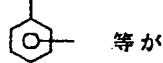
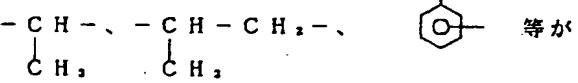
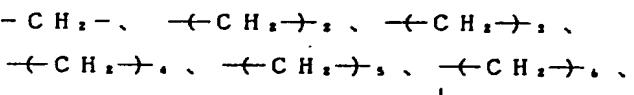
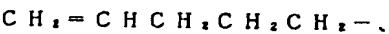
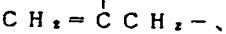


（ここで、R、R'は炭素数が2から5までの二重結合を有する有機基であり、X、X'は



）を提供するものである。

本発明において、R、R'は炭素数が2から5までの二重結合を有する有機基であり、その例としては、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\overset{|}{C}} -$ 、

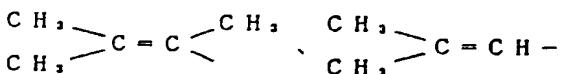
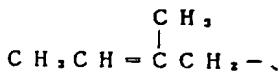


等が挙げられ、特に、ジアセチレン基の反応性を高め、合成しやすいという点で $-\text{CH}_2-$ が好ましい。

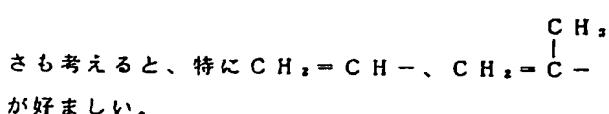
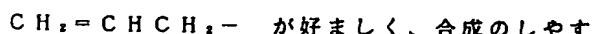
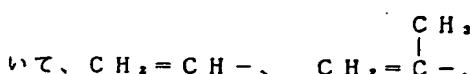
本発明において、一般式（I）で示されるジアセチレン化合物の合成については、例えば、特開昭62-267248公報や特開昭62-267251公報等に示される合成方法を用いて、容易に、高収率で合成できる。又、精製も通常のクロマト法、蒸留、再結晶により行なうことができる。

本発明におけるジアセチレン系重合体とは、一般式（I）で示されるジアセチレン化合物の二重結合が主に反応し、場合によっては、一部のジアセチレン基も反応した二量体以上の重合体であり、その合成方法としては、通常の塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、固相重合、光重合等が適用できる。

塊状重合では、該ジアセチレン化合物を、例え

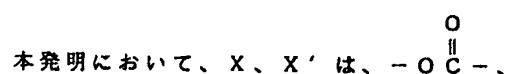


等が挙げられ、高い反応性を有するという点にお



さも考えると、特に $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\overset{|}{C}} -$

が好ましい。



本発明において、X、X'は、 $-\text{OC}-$ 、
 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -OC- \end{array}$ であり、 $-\text{OC}-$ の場合、RとA及びR' とA'との結合様式には特に制限はない。

本発明において、A、A'は炭素数が1から6までの有機基を示し、その例としては、

ば、不活性雰囲気下で、一定時間熱処理することにより合成できる。反応温度は、50～250℃の範囲が好ましく、より好ましくは80～140℃である。また反応時間については、特に制限はないが、好ましくは5分から24時間の間である。

溶液重合では、水又は汎用の有機溶媒中、該ジアセチレン化合物を加え、必要に応じて過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、 α 、 α' -アゾジイソブチル、 β -ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド存在下、反応させることにより合成できる。反応温度、反応時間については特に制限はないが、反応温度は50～200℃、反応時間は5分から24時間の間である。

懸濁重合では、水と水と任意には混ざらない有機溶媒中、該ジアセチレン化合物を、必要に応じてバーオキシド、バーエステル、レドックス系開始剤存在下に反応させることにより合成できる。反応温度、反応時間については特に制限はないが、反応温度については0℃～100℃、反応時間については1分～24時間が好ましい。

スト、製膜等の成形後、溶媒又はモノマーを除くことにより、容易に硬化した強固なフィルムや成形体を与えることができる点にある。又、架橋段階においては、活性な官能基が少ないために分解等の急激な反応は、起こりにくくなる。

本発明のジアセチレン系重合体は、必要に応じて、安定剤、モノマー、他のポリマー、重合禁止剤、開始剤、充填剤、溶剤等の添加物を含んでいてよい。

〔発明の効果〕

本発明の重合体は、ある特定の有機溶媒に可溶性であり、しかも架橋反応性、成形性にすぐれたジアセチレン化合物の重合体であるので、架橋収率、操作性が極めてよく、しかも高度な弾性率を発現する。

よって、本発明の重合体は、マトリックス用レジン、封止剤、ポッティング剤、コーティング剤、レジスト材等に極めて有用である。

〔実施例〕

以下、実施例を挙げて本発明の説明を行うが、

乳化重合については、懸濁重合系に一定量のアニオン系、カチオン系、ノニオン系界面活性剤を添加して達成できる。加える界面活性剤の量、種類については、特に制限はない。

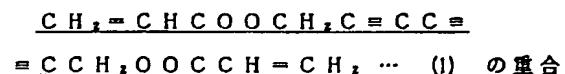
又、本発明のジアセチレン系重合体の合成には、アニオン重合、カチオン重合、配位重合等のイオン重合法も適用可能である。

本発明のジアセチレン系重合体は、一般式(I)で示されるジアセチレン化合物の重合体であり、二量体以上であればその重合度、分子量、分子量分布については制限されるものではないが、メタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルアセトアミド等の有機溶媒の少なくとも1つに溶解しうるためには、数平均分子量Mnを好ましくは5,000以下、より好ましくは3,000以下にした方がよい。

本発明のジアセチレン系重合体が、該有機溶媒に可溶であることが必要であり、可溶であることの利点は、溶媒又はモノマーを含んだまま、キャ

言うまでもなく、本発明が以下の実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕



$\text{C H}_2 = \text{C H C O O C H}_2 \text{C} \equiv \text{C H}$ 1モルをCuCl 0.01モルと共に、ピリジン 200mL中、4h、酸素ガスを導入しながら室温で反応させた。反応後、冷濃塩酸に反応物を注ぎ、エーテルを用いて抽出した。次いで、ボウ硝で乾燥し、目的の化合物(I)を95%の収率で得た。

化合物(I)の構造は、IR、NMRにより確認した。

IR (cm^{-1}) … 2939, 2156, 1727, 1631, 1166, 985, 810

得られた化合物(I)を、100℃で20分間、N₂下でアニーリングしたところ、系の粘度が大巾に向上した。GPC分析（カラム：G-4000、展開溶媒：テトラヒドロフラン、検出器：屈折率）を行ったところ、ポリスチレン換算で、数平均分子

量1300の重合体が6.2%の転化率で得られた。又、反応時間を100分間に延長すると、数平均分子量1800の重合体が26.3%の転化率で得られた。

100分間反応させた反応物を大量のエーテルに注ぎ、析出した重合物にジメチルスルホキシドを加え、エーテルのみを留去したところ、均一な溶液ができた。

次に、このジメチルスルホキシド溶液をガラス板にキャストし、徐々に水洗しながらUV照射(245nm)すると、強固な不溶不融の膜ができた。

又、上記ジメチルスルホキシド溶液を大量の水に投入し、析出した重合体を湿ったまま、金型に入れ、圧力3000kg/cm²、温度150°Cにて、0.02torrの真空中、プレスすると分解することなく、不溶不融の成形体を得ることができた。

この硬化物の曲げ弾性率を測定したところ、13.8GPaと良好な値を示した。

又、上の実験でジメチルスルホキシドの代りに完全に重水素化したジメチルスルホキシドを使用し、そのNMRスペクトルを測定すると、この重

合体は、二重結合が1つだけ反応した線状重合体であることが推定された。

(実施例2~7)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ の代りに第1表に示した各種モノマーを用い、酸化カップリングして得られたジアセチレン化合物5gをベンゾイルバーオキシド5mg存在下に100°Cで24時間アニーリングした。

反応物は、いずれの化合物の場合も、ろ過後、大量のエーテルに投入し、N,N-ジメチルアセトアミドを加え、エーテルのみを留去した所、均一の溶液を与えた。第1表に、この溶液に含まれる重合体の数平均分子量を示す。尚、数平均分子量は、実施例1と同様にして求めた。

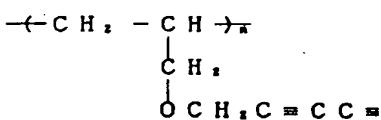
以下余白

実験 No.	モノマー	ジアセチレン化合物	IRの特性吸収 (cm ⁻¹)	数平均分子量 Mn
2	$\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_n$	3017, 2926, 2156 1729, 1318, 941	1800
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_n$	3062, 2954 1732, 1632, 1103	1750
4	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_n$	3048, 2223 1630, 1100	1100
5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_n$	3053, 2228 1632, 1110	1632
6	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_n$	3062, 2223 1628, 1121	2010
7	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_n$	3052, 2223 1634, 1101	2120

(実施例8)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \rightarrow$ 500

mgを5mLの無水ベンゼンに溶解し、AIBN(アゾイソブチロニトリル)5mg存在下に封管中、80°Cで10時間反応させた。反応後、反応物を大量のエーテルに注ぎ、析出した重合体230mgを単離した。得られたポリマーは、IRスペクトルで二重結合の吸収(1630cm⁻¹)が約半分になっていること、ジアセチレン基の吸収(2223cm⁻¹)に変化がないこと、又¹H-NMR、臭素の吸収量、元素分析等から、重合体の構造は、



$\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ であることが判明した。この重合体をテトラヒドロフランに溶解し、GPC分析したところ、数平均分子量は、1830であった。

この重合体を150°Cで30分間熱処理すると不溶化し、ジアセチレン基と二重結合のIRスペクト

ルの大巾な減少が認められた。

同様な結果は、

(CH₃CH=CHCOOC₂H₅C≡C)、

(CH₃CH=CHCOOC₂H₅C≡C)につ

いても認められた。

特許出願人 工業技術院長